

①9



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

①1

Veröffentlichungsnummer: **0 213 480**  
**B1**

①2

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④5 Veröffentlichungstag der Patentschrift:  
**25.01.89**

⑥1 Int. Cl.: **C14C 9/00, C08J 3/02**

②1 Anmeldenummer: **86111130.0**

②2 Anmeldetag: **12.08.86**

⑤4 Verfahren zum Hydrophobieren von Leder und Pelzen.

③0 Priorität: **21.08.85 DE 3529869**

④3 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**11.03.87 Patentblatt 87/11**

④5 Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**25.01.89 Patentblatt 89/4**

⑧4 Benannte Vertragsstaaten:  
**CH DE FR GB IT LI**

⑤6 Entgegenhaltungen:  
**CH-A- 524 712**  
**FR-A- 2 505 866**  
**US-A- 2 047 069**  
**US-A- 2 964 425**

⑦3 Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft,**  
**Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen(DE)**

⑦2 Erfinder: **Bay, Herbert, Dr., Brenzstrasse 22,**  
**D-7410 Reutlingen(DE)**  
Erfinder: **Widder, Rudi, Dr., In der Taesch 7,**  
**D-6906 Leimen(DE)**  
Erfinder: **Eckert, Guenter, Dr., Flossbachstrasse 1,**  
**D-6703 Limburgerhof(DE)**

**EP 0 213 480 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

ACTORUM AG

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Hydrophobieren von Leder und Pelzen mit einem Siliconöl und dem Salz einer N-(C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub>-Acyl)-aminosäure als Emulgator für das Siliconöl, das in wäßriger Phase während oder nach der Nachgerbung durchgeführt wird, sowie die Verwendung von Salzen von N-(C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub>-Acyl)-aminosäuren zum Emulgieren von Siliconöl in wäßriger Phase bei der Hydrophobierung von Leder und Pelzen und die dabei verwendeten Gemische.

Für Leder und Pelze sind die verschiedensten Verfahren zum Hydrophobieren bekannt. Beispielsweise werden für diese Veredelungsstufe auch Siliconöle verwendet. Die verwendeten Polysiloxane werden dabei stets in organischen Lösungsmitteln gelöst, wie Benzin oder chlorierte Kohlenwasserstoffe, zur Anwendung gebracht. Nachteilig beim Arbeiten mit diesen Lösungsmitteln sind die gesundheitsschädlichen und umweltverschmutzenden Wirkungen sowie die Brandgefahr bei der Verwendung von Benzin. Die Hydrophobierung mit Hilfe von organischen Lösungsmitteln bedeutet auch einen zusätzlichen Arbeitsgang und damit einen wesentlich vermehrten Aufwand.

N-Acylaminosäuren, insbesondere Fettsäuresarkoside, z.B. N-Oleoyl-sarkosin, sind in Form ihrer Salze bekannt als Emulgatoren für Paraffine und Wachse, die beispielsweise auch bei der Hydrophobierung von Leder verwendet werden können. Die mit Wachsen und Paraffinen erreichbaren Effekte reichen für die heutigen hohen Anforderungen nicht immer aus und werden in der Regel ergänzt durch eine gesonderte Nachhydrophobierung mit beispielsweise Fluorchemikalien oder Siliconölen, die aus organischer Phase aufgebracht werden.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zum Hydrophobieren von Leder und Pelzen zu entwickeln, bei dem organische Lösungsmittel nicht notwendig und eine Hydrophobierung mit einem Siliconöl in wäßriger Phase erfolgen kann, wobei der anwendungstechnische Effekt auf Leder und Pelze wenigstens gleichwertig dem von Siliconölen aus organischen Lösungsmitteln sein soll.

Die Lösung der Aufgabe besteht in einem Verfahren zum Hydrophobieren von Leder und Pelzen, bei dem man ein Siliconöl mit dem Salz einer N-(C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub>-Acyl)-aminosäure als Emulgator in wäßriger Flotte auf die zu veredelnden Leder oder Pelze während oder nach der Nachgerbung einwirken läßt.

Der Erfindung liegt die Beobachtung zugrunde, daß N-(C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub>-Acyl)-aminosäuren, insbesondere Fettsäuresarkoside, in Form ihrer Salze hervorragende Emulgatoren für Siliconöle darstellen, so daß erstmals die Anwendung beim Hydrophobieren von Leder und Pelzen in wäßriger Flotte aufgezeigt werden kann. Dabei werden für die Anwendungszwecke genügend beständige wäßrige Emulsionen von Siliconölen nur mit dem aufgezeigten Emulgator ohne zusätzliche weitere Hilfsmittel erreicht. Dies war umso überraschender, als die erfindungsgemäß zu verwendenden Emulgatoren während der Anwendung auf das Leder mit aufziehen können, so daß man eine Destabilisierung der Emulsion hätte erwarten können.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Hydrophobieren von Leder und Pelzen mit einem Siliconöl in Gegenwart eines Salzes einer N-(C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub>-Acyl)-aminosäure als Emulgator, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

a) die wäßrige Emulsion eines Siliconöls, bestehend aus 15 bis 90 Gew.-% Siliconöl, 5 bis 30 Gew.-% eines Salzes einer Aminosäure mit 2 bis 6 C-Atomen und mit dem Acylrest einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure mit 9 bis 20 C-Atomen am Aminstickstoffatom, das gegebenenfalls zusätzlich durch Methyl substituiert ist, und wenigstens 5 bis 100 Gew.-% Wasser, die mit einem Alkalihydroxid, Ammoniak oder einem Alkanolamin auf einen pH-Wert von 5 bis 12, vorzugsweise 7 bis 10, eingestellt ist, oder

b) das wasserfreie Gemisch aus 70 bis 90 Gew.-% eines Siliconöls und 10 bis 30 Gew.-% eines Alkanolaminsalzes einer Aminosäure mit 2 bis 6 C-Atomen und mit dem Acylrest einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure mit 9 bis 20 C-Atomen am Aminstickstoffatom, das gegebenenfalls zusätzlich durch Methyl substituiert sein kann, in einer Menge von 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Falzgewicht des Leders oder Naßgewicht der Pelze, in wäßriger Flotte bei einem pH-Wert von 4,5 bis 8,0 auf die zu behandelnden Leder oder Pelze während oder nach der Nachgerbung einwirken läßt und anschließend auf einen pH-Wert von 3,0 bis 5,0 einstellt und gegebenenfalls in der wäßrigen Lösung mit einem in der Gerberei üblichen zwei-, drei- oder vierwertigen Metallsalz nachbehandelt.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung von Aminosäuren mit 2 bis 6 C-Atomen und mit dem Acylrest einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure mit 9 bis 20 C-Atomen am Aminstickstoffatom, das gegebenenfalls zusätzlich durch Methyl substituiert sein kann, in Form eines Alkali-, Ammonium- oder Alkanolaminsalzes zum Emulgieren von Siliconöl in wäßriger Phase bei der Hydrophobierung von Leder und Pelzen während oder nach der Nachgerbung.

Die Erfindung betrifft somit auch die Verwendung der wäßrigen Emulsion a) oder des wasserfreien Gemisches b) der oben angegebenen Zusammensetzung in wäßrigen Flotten zum Hydrophobieren von Leder oder Pelzen während oder nach der Nachgerbung in einer Menge von 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Falzgewicht des Leders oder Naßgewicht der Pelze.

Der besondere Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß in einer einfachen Verfahrensweise unter Vermeidung organischer Lösungsmittel ein Emulgator für das Siliconöl gefunden wurde, der das Siliconöl ausreichend emulgiert, so daß das Siliconöl das Leder durchdringen kann, wobei an-

schließlich durch Zugabe von Säure und gegebenenfalls eines mehrwertigen Metallsalzes das verwendete N-Acylaminosäuresalz als Emulgator unwirksam gemacht wird, so daß die volle hydrophobierende Wirkung des Siliconöls zum Tragen kommt. Betont sei, daß die Mitverwendung von organischen Lösungsmitteln und zusätzlichen Hilfsmitteln, beispielsweise nichtionischen Emulgatoren, vermieden werden können.

Als Siliconöle kommen die handelsüblichen Siliconöle mit Viskositäten von 30 bis 1.000 mPa·s, bevorzugt 80 bis 500 mPa·s, in Betracht. Solche Siliconöle kann der Fachmann ohne weiteres beispielsweise Römpps Chemie-Lexikon, 7. Aufl., Stuttgart, 1975, S. 3223ff, oder Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, 4. Aufl., 1982, Band 21, S. 512ff, entnehmen. Geeignet sind beispielsweise Siliconöle, bei denen die restlichen Valenzen des Siliciums durch Kohlenwasserstoffreste, insbesondere Methyl, aber auch Ethyl, Propyl oder Phenyl, abgesättigt sind. Ganz besonders bevorzugt sind solche Siliconöle, die in ihren Kohlenwasserstoffresten teilweise organofunktionelle Gruppen, wie Amino-, Mercapto- oder Carboxylgruppen, tragen. Aufgrund dieser funktionellen Gruppen lassen sie sich leichter emulgieren und dadurch besser an die Lederfasern binden. Die angegebenen Viskositäten sind dabei ein praktisches Maß für die Molekulargewichte, die häufig nur mit großem Aufwand bestimmt werden können.

Bevorzugte Siliconöle sind Dimethylpolysiloxane mit einer Viskosität von 80 bis 110 mPa·s, Phenylmethyl-Polysiloxane mit einer Viskosität von 85 bis 120 mPa·s, Dimethylpolysiloxane mit Aminogruppen als reaktive Gruppen, charakterisiert durch eine Aminzahl von etwa 0,8 bis 1,0 und einer Viskosität von 30 bis 50 mPa·s, sowie Dimethylpolysiloxane mit Carboxylgruppen als reaktive Gruppen und zwar im Durchschnitt mit 2 bis 10 Carboxylgruppen pro Molekül.

Ganz besonders bevorzugt sind Dimethylpolysiloxane, deren Methylgruppen teilweise durch Mercaptopropyl- ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}$ ) oder Aminopropylgruppen ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ) als reaktive Gruppen ersetzt sind. In der Regel sind 1 bis 5%, bevorzugt ca. 3%, der Methylgruppen in der Kette durch diese reaktiven Substituenten ersetzt. Es handelt sich um handelsübliche Dimethylpolysiloxane mit endständigen  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen, die durch einen Viskositätsbereich von 130 bis 200, bevorzugt 145 bis 180 mPa·s, charakterisiert werden können. Die bevorzugten und besonders bevorzugten Siliconöle sind handelsübliche Produkte.

Von den N-( $\text{C}_9$ - $\text{C}_{20}$ -Acyl)-aminosäuren sind solche mit 2 bis 4 C-Atomen, mit der Aminogruppe in  $\alpha$ -Stellung zur Carboxylgruppe und die am Aminstickstoffatom zusätzlich durch eine Methylgruppe substituiert sind, bevorzugt. Davon weisen eine besondere überlegene Wirkung die Fettsäuresarkoside von gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 9 bis 20, bevorzugt 16 bis 18, C-Atomen auf.

Als Salze kommen die Alkalisalze, insbesondere des Natriums oder Kaliums, die Ammoniumsalze oder Salze eines Mono-, Di- oder Trialkanolamins mit 2 bis 4 C-Atomen im Alkanolrest, insbesondere des Mono-, Di- oder Triethanolamins, in Betracht.

Das besonders bevorzugte Sarkosid ist das Ölsäuresarkosid oder N-Oleoyl-sarkosin (Medialansäure). Weiterhin sind insbesondere das N-Stearoyl-sarkosin, N-Lauroyl-sarkosin und N-Isononanoyl-sarkosin hervorzuheben, jeweils in Form der obengenannten Salze.

Das Siliconöl und das Salz der N-Acylaminosäure werden vorteilhaft in Form einer wäßrigen Emulsion als Konzentrat, bestehend aus 15 bis 90 Gew.-% eines oben bezeichneten Siliconöls, 5 bis 30 Gew.-% eines oben bezeichneten Salzes einer N-( $\text{C}_9$ - $\text{C}_{20}$ -Acyl)-aminosäure und wenigstens 5 bis Rest zu 100 Gew.-% Wasser, wobei mit einem Alkalihydroxid, Ammoniak oder einem Alkanolamin ein pH-Wert von 5 bis 12, vorzugsweise 7 bis 10 eingestellt worden ist, angewandt. Das bevorzugte Konzentrat enthält 30 bis 60 Gew.-% Siliconöl, 5 bis 30 Gew.-% Salz einer N-( $\text{C}_9$ - $\text{C}_{20}$ -Acyl)-aminosäure und 65 bis 10 Gew.-% Wasser, wobei der pH-Wert auf einen ganz bevorzugten Bereich von 7,5 bis 8,5 eingestellt worden ist.

In einer weiteren Ausführungsform wird ein wasserfreies Konzentrat, bestehend aus 70 bis 90 Gew.-% Siliconöl und 10 bis 30 Gew.-% einer der oben definierten N-Acyl-aminosäuren in Form eines Mono-, Di- oder Trialkanolaminsalzes, verwendet.

Bei der Zugabe einer solchen wasserfreien Mischung zur wäßrigen Flotte wird das Siliconöl in der wäßrigen Phase von selbst durch das verwendete Salz emulgiert.

Es wird darauf hingewiesen, daß als zu verwendendes Konzentrat die oben definierte wäßrige Emulsion bevorzugt ist.

Die erfindungsgemäße Hydrophobierung kann mit einem bekannten Hydrophobierungsmittel beispielsweise auf der Basis einer Paraffin- oder Wachseulsion kombiniert werden, d.h. gleichzeitig oder im Anschluß an eine in wäßriger Flotte üblichen Hydrophobierung. Dabei wird eine deutliche Verbesserung der Hydrophobierungseffekte erreicht.

Die oben beschriebenen Konzentrate können, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, zusätzlich 5 bis 45, bevorzugt 10 bis 30, Gew.-% festes und/oder flüssiges Paraffin, beispielsweise Paraffin mit einem Schmelzpunkt von 20 bis 100°C, Paraffinöl oder Weißöl, eines natürlichen Fettes oder Öles, wie Fischtran oder Knochenöl, oder eines synthetischen oder natürlichen Wachses, wie Polyethylenwachse, Polyisobutylenwachse, Bienenwachs oder Karnaubawachs, enthalten, wobei zweckmäßigerweise das Gewichtsverhältnis Siliconöl zu Paraffin den Wert von 1:1 nicht überschreitet. Für eine solche Kombination sind besonders bevorzugt festes Paraffin mit einem Schmelzpunkt zwischen 40 und 60°C und Weißöl. Die angegebenen Mengen an Paraffin, Fetten, Ölen oder Wachsen werden von den Kon-

zentraten problemlos aufgenommen.

Bei der praktischen Anwendung wird während oder anschließend an die Nachgerbung gegebenenfalls zusammen mit Farbstoffen ein oben bezeichnetes Konzentrat, bezogen auf das Falzgewicht des Leders oder Naßgewicht der Pelze, in einer Menge von 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, verwendet. Zweckmäßigerweise wird dabei das verwendete Konzentrat im Verhältnis 1:2 bis 1:5 mit Wasser verdünnt und der Arbeitsflotte zugegeben.

Die erfindungsgemäße Hydrophobierung kann auch zweistufig während und nach der Nachgerbung erfolgen. Zweckmäßige Gerbstoffe für die Nachgerbung sind vegetabilische Gerbstoffe und synthetische Gerbstoffe, beispielsweise auf der Basis von Phenolsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensaten. Als Farbstoffe, die gleichzeitig mitverwendet werden können, kommen beispielsweise die üblichen verwendeten sauren, substantiven oder basischen Anilinfarbstoffe in Betracht.

Die eigentliche erfindungsgemäße Hydrophobierung während oder nach der Nachgerbung erfolgt unter Walken in einer geeigneten Vorrichtung in an sich üblicher Weise: d.h. bei Flottenlängen von 50 bis 2.000%, bevorzugt 100 bis 400%, bezogen auf das Falzgewicht des Leders oder Naßgewicht der Pelze, Temperaturen von 20 bis 60°C, bevorzugt 35 bis 50°C, wobei zu Beginn die pH-Werte in der Regel zwischen 4,5 und 8,0, bevorzugt 4,8 bis 5,5, liegen. Im allgemeinen ist die Hydrophobierung in einer Zeit zwischen 20 bis 240, bevorzugt 30 bis 120 Minuten, beendet.

Am Ende der Hydrophobierung wird der Emulgator mit Säure, bevorzugt Ameisensäure, fixiert, indem ein pH-Wert von 3,0 bis 5,0, bevorzugt 3,8 bis 4,0, eingestellt wird.

Die Wirkung der Hydrophobierung kann durch eine Nachbehandlung mit einem in der Gerberei üblichen zwei-, drei- oder vierwertigen Metallsalz, insbesondere mit einem basischen Chromsulfat, mit Aluminiumsulfat, Zirkon-, Titansulfat, Calciumchlorid oder Magnesiumsulfat, verstärkt werden.

Von den genannten Salzen werden zweckmäßigerweise, bezogen auf das Falzgewicht des Leders oder Naßgewicht der Pelze, 0,5 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 2 Gew.-%, eingesetzt. Von den angegebenen Salzen sind basische Chromsulfate und Aluminiumsulfat bevorzugt.

#### Beispiele

Teile sind Gewichtsteile, Prozentangaben beziehen sich, soweit nicht anders vermerkt, auf das Gewicht.

#### A. Herstellung erfindungsgemäß zu verwendenden Siliconöl-Mischungen

##### Beispiel 1

49,2 Teile eines Dimethylpolysiloxans, bei dem 3% der Methylgruppen in der Kette durch Mercaptopropyl ersetzt sind, mit der Viskosität von 150 mPa·s und 9,8 Teile N-Oleoyl-sarkosin (Ölsäuresarkosid) werden unter Rühren gemischt und auf 60°C erwärmt. Dann wird eine auf 60°C erwärmte Mischung von 37,2 Teilen Wasser und 1,8 Teilen 50%iger wäßriger Natronlauge unter Rühren langsam zugegeben. Die vollständige Umsetzung zum Natriumsalz zeigt sich darin, daß sich ein konstanter pH-Wert einstellt. Anschließend wird der pH-Wert der Mischung auf 7,5 bis 8,0 eingestellt. Die fertige Mischung läßt man unter Rühren abkühlen.

##### Beispiel 2

79,0 Teile eines Dimethylpolysiloxans, bei dem 3% der Methylgruppen in der Kette durch Mercaptopropyl ersetzt sind, mit einer Viskosität von 150 mPa·s und 15 Teile N-Oleoyl-sarkosin werden gemischt und die Mischung wird unter Rühren auf 60°C erwärmt. Dann werden bei 60°C unter Rühren 6,0 Teile Diethanolamin (100%ig) zugegeben. Die fertige Mischung läßt man unter Rühren abkühlen.

##### Beispiel 3

41,3 Teile Wasser und 3,7 Teile wäßrige 25%ige Natronlauge werden gemischt und auf 60°C erwärmt. In die verdünnte Natronlauge wird eine vorher auf 60°C erwärmte Mischung aus 30,0 Teilen eines Dimethylpolysiloxans, bei dem 3% der Methylgruppen durch Mercaptopropyl ersetzt sind, mit einer Viskosität von 180 mPa·s, 6,0 Teilen festes Paraffin vom Schmelzpunkt von 52 bis 54°C, 9,5 Teilen Weißöl und 9,5 Teilen N-Oleoyl-sarkosin eingerührt. Es wird bei 60°C gerührt, bis der pH-Wert konstant bleibt. Anschließend wird der pH-Wert der Mischung auf 7,5 bis 8,0 eingestellt. Die Abkühlung der Mischung erfolgt unter Rühren.

##### Beispiel 4

200 Teile des in Beispiel 1 charakterisierten Dimethylpolysiloxans und 40 Teile N-Stearoyl-sarkosin

(Stearinsäuresarkosid) werden unter Rühren gemischt und auf 60°C erwärmt. Dann wird eine auf 60°C erwärmte Mischung von 160 Teilen Wasser und 8 Teilen 50%iger wäßriger Natronlauge unter Rühren langsam zugegeben. Nach Einstellen des pH-Wertes auf 7,5-8 mit 50%iger Natronlauge läßt man die Mischung unter Rühren abkühlen.

#### Beispiel 5

200 Teile des in Beispiel 1 charakterisierten Dimethylpolysiloxans und 40 Teile N-Lauroyl-sarkosin (Laurinsäuresarkosid) werden unter Rühren gemischt und auf 60°C erwärmt. Dann wird eine auf 60°C erwärmte Mischung von 160 Teilen Wasser und 8 Teilen 50%iger wäßriger Natronlauge unter Rühren langsam zugegeben. Nach Einstellen des pH-Wertes auf 7,5-8 mit 50%iger Natronlauge läßt man die Mischung unter Rühren abkühlen.

#### Beispiel 6

200 Teile des in Beispiel 1 charakterisierten Dimethylpolysiloxans und 40 Teile N-Isononanoyl-sarkosin (Isononansäuresarkosid) werden unter Rühren gemischt und auf 60°C erwärmt. Dann wird eine auf 60°C erwärmte Mischung von 160 Teilen Wasser und 12 Teilen 50%iger wäßriger Natronlauge unter Rühren langsam zugegeben. Unter Rühren läßt man die Mischung abkühlen.

#### Beispiel 7

160 Teile des in Beispiel 1 charakterisierten Dimethylpolysiloxans und 40 Teile N-Oleoyl-sarkosin (Ölsäuresarkosid) werden unter Rühren gemischt und auf 60°C erwärmt. Dann wird eine auf 60°C erwärmte Mischung von 160 Teilen Wasser und 17,5 Teilen Triethanolamin unter Rühren langsam zugegeben. Unter Rühren läßt man die Mischung abkühlen.

#### Beispiele 8 bis 11

Herstellung von Siliconöl-Emulsionen:

50,0 Teile eines erfindungsgemäß zu verwendenden handelsüblichen Polysiloxans werden mit 10,0 Teilen N-Oleoyl-sarkosin unter Rühren gemischt und auf 60°C erwärmt. Dann wird eine auf 60°C erwärmte Mischung von 36 Teilen Wasser und 4 Teilen 25%ige wäßrige Natronlauge unter Rühren langsam zugegeben. Durch Rühren bis zur Konstanz des pH-Wertes wird die vollständige Umsetzung zum Natriumsalz erreicht. Anschließend wird der pH-Wert der Mischung auf 7,8 bis 8,0 eingestellt und unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt.

Eine Arbeitsweise, bei der die Mischung aus Wasser und Natronlauge vorgelegt und die Mischung aus Siliconöl und N-Oleoyl-sarkosin unter Rühren zugegeben wird, führt zum gleichen Ergebnis.

Als handelsübliches Polysiloxan wurden verwendet im Beispiel 8 ein Dimethylpolysiloxan mit einer Viskosität von ca. 95 mPa·s, im Beispiel 9 ein Phenylmethyl-Polysiloxan mit einer Viskosität von ca. 95 mPa·s, im Beispiel 10 ein aminofunktionelles Dimethylpolysiloxan mit einer Aminzahl von etwa 0,8 bis 1,0 und einer Viskosität von 30 bis 50 mPa·s und im Beispiel 11 ein Dimethylpolysiloxan mit 4 Carboxylgruppen im Molekül.

#### B. Anwendungsbeispiele

##### Anwendungsbeispiel A

Chromvorgegerbte Rindleder von der Falzstärke 2,2 mm, die auf einen pH-Wert von 5,0 bis 6,0 entsäuert wurden, werden, bezogen auf das Falzgewicht, mit 5 Gew.-% handelsüblichen Mimosaeextrakts, 3 Gew.-% eines handelsüblichen synthetischen Gerbstoffes auf Basis Phenolsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat, 1 Gew.-% eines handelsüblichen Anilinfarbstoffes und 5 Gew.-% der unter Beispiel 1 angegebenen Silikonölemulsion 1,5 Stunden im Gerbfaß bei 40°C gewalkt, wobei der pH-Wert der Behandlungsflotte von 100% 5,2 bis 5,5 beträgt.

Anschließend wird mit 85%iger Ameisensäure auf einen pH-Wert von 4,5 abgesäuert, 30 min gewalkt und danach mit Wasser von 40°C 10 min gewaschen.

In das frische Bad von 100% Wasser und 40°C werden weitere 3 Gew.-%, bezogen auf das Falzgewicht, der unter Beispiel 1 angegebenen Silikonemulsion innerhalb von 30 min in das Leder eingewalkt. Es wird mit 85%iger Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3,8 bis 4,0 abgesäuert und mit 2 Gew.-% eines handelsüblichen Chromgerbstoffes ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 25% und einer Basizität von 33%) 90 min lang bei 40°C fixiert. Anschließend werden die Leder gewaschen, mechanisch ausgereckt und getrocknet.

Die Prüfung im Bally-Penetrometer bei 15% Stauchung ergab folgende Werte:

# EP 0 213 480 B1

	Wasseraufnahme nach 6 Stunden	Wasserdurchtritt
Leder ohne Silikonemulsion	125%	nach 4 Minuten
Leder mit Silikonemulsion	10%	noch nach 24 h kein Wasserdurchtritt

## Anwendungsbeispiel B

Chromgegerbte und auf einen pH-Wert von 5,0 bis 6,0 entsäuerte Rindleder werden, jeweils bezogen auf das Falzgewicht des Leders, mit 5 Gew.-% Kastanienholzextrakt, 3 Gew.-% eines handelsüblichen synthetischen Gerbstoffes auf Basis Naphthalinsulfosäure-Formaldehyd-Kondensat, 1 Gew.-% Anilinfarbstoff und einer Mischung von 6% eines handelsüblichen Hydrophobierungsmittels für Leder auf Basis einer Paraffinemulsion und 3 Gew.-% Silikonölemulsion gemäß Beispiel 2 2 Stunden lang gewalkt.

Anschließend wird mit Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3,8 bis 4,0 abgesäuert und weitere 90 min mit einem handelsüblichen Chromgerbstoff (Chromoxid-Gehalt ca. 25%, Basizität ca. 33%) fixiert. Nach dem Auswaschen erfolgt die übliche Trocknung.

Die Prüfung im Bally-Penetrometer bei 15% Stauchung ergab folgende Werte:

	Wasseraufnahme nach 6 Stunden	Wasserdurchtritt
Leder mit nur handelsübl. Hydrophobierungsmittel auf Basis Paraffinemulsion	45%	nach 35 Minuten
Leder mit Mischung aus Silikonemulsion und Paraffinemulsion	14%	noch nach 6 h kein Wasserdurchtritt

## Anwendungsbeispiel C

Chromgegerbte Rindleder (wetblue) werden nach der Entsäuerung auf pH 5,0 bis 6,0 zur Nachgerbung mit, jeweils bezogen auf das Falzgewicht des Leders, 7,5 Gew.-% eines Gemisches von vegetabilischen und synthetischen handelsüblichen Gerbstoffen auf Basis von Naphthalinsulfosäure-Formaldehyd-Kondensat, 1,5 Gew.-% eines handelsüblichen Anilinfarbstoffes und mit 7 Gew.-% eines üblichen Hydrophobierungsmittels für Leder auf Basis einer Paraffinemulsion 60 min im Faß gewalkt und anschließend weitere 30 min lang mit 3 Gew.-% der Silikonölemulsion gemäß Beispiel 1 im Faß gewalkt. Unter weiterem 30minütigem Walken wird auf einen pH-Wert von 4,0 mit Ameisensäure abgesäuert und mit 1,5 Gew.-% handelsüblichen Chromgerbstoffes innerhalb von 90 min fixiert.

Die Leder werden wie üblich gespült und getrocknet.

Die Prüfung im Bally-Penetrometer bei 15% Stauchung ergab folgende Werte:

	Wasseraufnahme nach 6 Stunden	Wasserdurchtritt
Leder nur mit handelsübl. Hydrophobierungsmittel	38%	nach 39 Minuten
Leder zusätzlich mit Silikon- ölemulsion nachbehandelt	11%	noch nach 6 h kein Wasserdurchtritt

## Anwendungsbeispiel D

Die mit handelsüblichen Entsäuerungsmitteln auf einen pH-Wert von 5,0 bis 6,0 entsäuerten wetblue-Leder werden, wie unter Beispiel A angegeben, nachgegerbt, gefärbt und mit, jeweils bezogen auf das Falzgewicht, 8 Gew.-% eines handelsüblichen, nicht-hydrophobierend wirkenden Fettlickergemischs gefettet, abgesäuert auf einen pH-Wert von 4,0 und gespült.

Anschließend wird in frischer Flotte (100%, 40°C) 30 min lang mit 4 Gew.-% der unter Beispiel 3 beschriebenen Silikonölemulsion mit Paraffin und Weißöl gewalkt und mit 1,5 Gew.-% handelsüblichen Chromgerbstoffes 60 min lang fixiert.

Nach dem Auswaschen und Ausrecken erfolgt die übliche Trocknung.  
Bei der Prüfung im Bally-Penetrometer bei 15% Stauchung wurden folgende Werte festgestellt:

		Wasseraufnahme nach 2 Stunden	Wasserdurchtritt nach .. Minuten
5			
	Leder nur mit Lickerfettung	110%	2
	Leder mit Lickerfettung und Nachbe- handlung mit Silikonölemulsion mit Paraffin (Schmp. 52/54°C und Weißöl)	38%	69
10			

#### Anwendungsbeispiel E

15 Die auf einen pH-Wert von 5,0 bis 6,0 entsäuerten chromgegerbten Leder werden wie im Beispiel A mit, jeweils bezogen auf das Falzgewicht des Leders, 7 Gew.-% eines Gemisches handelsüblicher vegetabilischer und synthetischer Gerbstoffe auf Basis von Phenolkondensat nachgegerbt, mit 1,2 Gew.-% Anilinfarbstoff gefärbt und mit 5 Gew.-% handelsüblichen, nicht-hydrophobierend wirkendem Fettlicker während 40 min gefettet.

20 Danach wird mit einer Mischung aus 3 Gew.-% der unter Beispiel 1 angegebenen Silikonölemulsion und 3 Gew.-% eines handelsüblichen Hydrophobierungsmittels auf der Basis Paraffinemulsion weitere 60 min gewalkt, auf pH 3,8 bis 4,0 abgesäuert, 30 min lang, und mit 5 Gew.-% eines handelsüblichen Aluminiumsalzes ( $\text{Al}_2\text{SO}_4$ )<sub>3</sub>·18 H<sub>2</sub>O 60 min fixiert, ausgewaschen und wie üblich ausgereckt und getrocknet.

25 Die Prüfung im Bally-Penetrometer bei 15% Stauchung ergab folgende Werte:

		Wasseraufnahme nach 2 Stunden	Wasserdurchtritt nach .. Minuten
30	Leder nur mit Lickerfett behandelt auf Basis pflanzl. und tierischer Öle	112%	2
	Leder mit Lickerfett vorgefettet und han- delsüblichem Hydrophobierungsmittel nachbehandelt auf Basis fl. Paraffin	65%	18
35	Leder mit Lickerfettung vorgefettet und mit einer Mischung von Silikonölemul- sion und handelsüblichem Hydropho- bierungsmittel nachbehandelt	34%	65

40 Die vorgenommenen Prüfungen im Bally-Penetrometer zeigen deutlich verbesserte Wasserresistenz bei der dynamischen Prüfung bis zum Durchtritt des ersten Wassertropfens und eine erhebliche Verringerung der Wasseraufnahme der Leder gegenüber dem bisher üblichen Hydrophobierungsverfahren.

#### 45 Anwendungsbeispiel F

Es wird gemäß Beispiel A verfahren.

Prüfung der behandelten Leder im Bally-Penetrometer bei 15% Stauchung ergab folgende Werte:

50		Wasseraufnahme nach 6 Stunden	Wasserdurchtritt
	Leder ohne Siliconemulsion (Vergleich)	118%	nach 2 min 20 sec.
55	Leder mit Siliconemulsion Beispiel 8	13,2%	nach 24 h kein Wasserdurchtritt
	Leder mit Siliconemulsion Beispiel 9	12,5%	nach 24 h kein Wasserdurchtritt
60	Leder mit Siliconemulsion Beispiel 10	13,8%	nach 24 h kein Wasserdurchtritt
	Leder mit Siliconemulsion Beispiel 11	18,0%	nach 5h 2 kleine Tropfen

65

# **Patentansprüche**

1. Verfahren zum Hydrophobieren von Leder und Pelzen mit einem Siliconöl in Gegenwart eines Salzes einer N-(C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub>-Acyl)-amino-säure als Emulgator, dadurch gekennzeichnet, daß man
  - a) die wäßrige Emulsion eines Siliconöls, bestehend aus 15 bis 90 Gew.-% Siliconöl, 5 bis 30 Gew.-% eines Salzes einer Aminosäure mit 2 bis 6 C-Atomen und mit dem Acylrest einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure mit 9 bis 20 C-Atomen am Aminstickstoffatom, das gegebenenfalls zusätzlich durch Methyl substituiert ist, und wenigstens 5 bis Rest zu 100 Gew.-% Wasser, die mit einem Alkalihydroxid, Ammoniak oder einem Alkanolamin auf einen pH-Wert von 5 bis 12 eingestellt ist, oder
  - b) das wasserfreie Gemisch aus 70 bis 90 Gew.-% eines Siliconöls und 10 bis 30 Gew.-% eines Alkanolaminsalzes einer Aminosäure mit 2 bis 6 C-Atomen und mit dem Acylrest einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure mit 9 bis 20 C-Atomen am Aminstickstoffatom, das gegebenenfalls zusätzlich durch Methyl substituiert ist,
 in einer Menge von 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Falzgewicht des Leders oder Naßgewicht der Pelze, in wäßriger Flotte bei einem pH-Wert von 4,5 bis 8,0 auf die zu behandelnden Leder oder Pelze während oder nach der Nachgerbung einwirken läßt und anschließend auf einen pH-Wert von 3,0 bis 5,0 einstellt und gegebenenfalls in der wäßrigen Lösung mit einem in der Gerberei üblichen zwei-, drei- oder vierwertigen Metallsalz nachbehandelt.
2. Emulsion zur Verwendung beim Hydrophobieren von Leder und Pelzen in wäßrigen Flotten während oder nach der Nachgerbung, bestehend aus 15 bis 90 Gew.-% Siliconöl, 5 bis 30 Gew.-% eines Salzes einer Aminosäure mit 2 bis 6 C-Atomen mit dem Acylrest einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure mit 9 bis 20 C-Atomen am Aminstickstoffatom, das gegebenenfalls zusätzlich durch Methyl substituiert ist, und wenigstens 5 bis Rest zu 100 Gew.-% Wasser, wobei der pH-Wert mit einem Alkalihydroxid, Ammoniak oder einem Alkanolamin auf 5 bis 12 eingestellt worden ist.
3. Mischung zur Verwendung beim Hydrophobieren von Leder oder Pelzen in wäßrigen Flotten während oder nach der Nachgerbung, bestehend aus 70 bis 90 Gew.-% eines Siliconöls und 10 bis 30 Gew.-% eines Alkanolaminsalzes einer Aminosäure mit 2 bis 6 C-Atomen mit dem Acylrest einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure mit 9 bis 20 C-Atomen am Aminstickstoffatom, das gegebenenfalls zusätzlich durch Methyl substituiert ist.
4. Verwendung der in Anspruch 1 definierten wäßrigen Emulsion a) oder des wasserfreien Gemisches b) bei der Hydrophobierung von Leder und Pelzen während oder nach der Nachgerbung.

## **Revendications**

1. Procédé pour imperméabiliser des cuirs et des fourrures à l'aide d'une huile de silicone en présence d'un sel d'un N-(acyl) en C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub>-amino-acide en tant qu'émulsifiant, caractérisé en ce qu'on laisse agir sur le cuir ou la fourrure à traiter, pendant ou après le retannage, en bain aqueux à un pH de 4,5 à 8,0
  - a) la solution aqueuse d'une huile de silicone, se composant de 15 à 90% en poids d'huile de silicone, de 5 à 30% en poids d'un sel d'un amino-acide ayant de 2 à 6 atomes de carbone et ayant sur l'atome d'azote du groupement amine le reste acyle d'un acide gras saturé ou insaturé ayant de 9 à 20 atomes de carbone, cet atome d'azote étant en outre éventuellement substitué par un groupement méthyle, et d'une quantité d'eau allant d'au moins 5% au complément à 100%, eau qui a été amenée à un pH de 5 à 12 avec un hydroxyde alcalin, de l'ammoniac ou une alcanolamine, ou
  - b) le mélange anhydre de 70 à 90% en poids d'une huile de silicone et de 10 à 30% d'un sel d'alcanolamine d'un amino-acide ayant de 2 à 6 atomes de carbone et ayant sur l'atome d'azote du groupement amine le reste acyle d'un acide gras saturé ou insaturé ayant de 9 à 20 atomes de carbone, cet atome d'azote étant en outre éventuellement substitué par un groupement méthyle,
 en quantité allant de 0,5 à 20% en poids par rapport au poids écharné du cuir ou par rapport au poids humide de la fourrure on amène ensuite le pH à une valeur de 3,0 à 5,0 et on traite ensuite dans le bain aqueux avec un sel métallique di-, tri- ou tétravalent classique en tannerie.
2. Emulsion à utiliser pour imperméabiliser des cuirs et des fourrures, en bain aqueux pendant ou après le retannage, se composant de 15 à 90% en poids d'huile de silicone, de 5 à 30% en poids d'un sel d'un aminoacide ayant de 2 à 6 atomes de carbone et ayant sur l'atome d'azote du groupement amine le reste acyle d'un acide gras saturé ou insaturé ayant de 9 à 20 atomes de carbone, cet atome d'azote étant en outre éventuellement substitué par un groupement méthyle, et d'une quantité d'eau allant d'au moins 5% au complément à 100%, eau dont le pH a été amené à une valeur de 5 à 12 avec un hydroxyde alcalin, de l'ammoniac ou une alcanolamine.
3. Mélange à utiliser pour imperméabiliser des cuirs et des fourrures en bain aqueux pendant ou après le retannage, se composant de 70 à 90% en poids d'une huile de silicone et de 10 à 30% d'un sel d'alcanolamine d'un amino-acide ayant de 2 à 6 atomes de carbone et ayant sur l'atome d'azote du groupement amine le reste acyle d'un acide gras saturé ou insaturé ayant de 9 à 20 atomes de carbone, cet atome d'azote étant en outre éventuellement substitué par un groupement méthyle.
4. Utilisation de l'émulsion aqueuse a) ou du mélange anhydre b) définis dans revendication 1 pour l'imperméabilisation des cuirs et fourrures pendant ou après le retannage.



## Claims

1. A process for waterproofing leather and skins with a silicone oil in the presence of a salt of an N-(C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub>-acyl)-amino acid as an emulsifier, wherein

5 a) an aqueous emulsion of a silicone oil, consisting of from 15 to 90% by weight of silicone oil, from 5 to 30% by weight of a salt of an amino acid of 2 to 6 carbon atoms which has an acyl radical of a saturated or unsaturated fatty acid of 9 to 20 carbon atoms on the amine nitrogen atom, which may additionally be substituted by methyl, and from not less than 5% by weight to the remainder to 100% by weight of water, the emulsion being brought to pH 5-12, with an alkali metal hydroxide, ammonia or an alkanolamine, or

10 b) an anhydrous mixture of from 70 to 90% weight of a silicone oil and from 10 to 30% by weight of an alkanolamine salt of an amino acid of 2 to 6 carbon atoms which has an acyl radical of a saturated or unsaturated fatty acid of 9 to 20 carbon atoms on the amine nitrogen atom, which may additionally be substituted by methyl,

15 in an amount of from 0,5 to 20% by weight, based on the shaved weight of the leather or wet weight of the skins, is allowed to act on the leather or skins to be treated, in an aqueous liquor at pH 4,5-8,0, during or after retanning, after which the pH is brought to 3,0-5,0 and, if required, the leather or skins are after-treated in the aqueous solution with a divalent, trivalent or tetravalent metal salt conventionally used in tanning.

20 2. An emulsion for use in waterproofing leather and skins in an aqueous liquor during or after retanning, consisting of from 15 to 90% by weight of silicone oil, from 5 to 30% by weight of a salt of an amino acid of 2 to 6 carbon atoms which has an acyl radical of a saturated or unsaturated fatty acid of 9 to 20 carbon atoms on the amine nitrogen atom, which may additionally be substituted by methyl, and from not less than 5% by weight to the remainder to 100% by weight of water, and the pH being brought to 5-12 with

25 an alkali metal hydroxide, ammonia or an alkanolamine.  
3. A mixture for use in waterproofing leather or skins in an aqueous liquor during or after retanning, consisting of from 70 to 90% by weight of a silicone oil and from 10 to 30% by weight of an alkanolamine salt of an amino acid of 2 to 6 carbon atoms possessing an acyl radical of a saturated or unsaturated fatty acid of 9 to 20 carbon atoms on the amine nitrogen atom, which may additionally be substituted by methyl.

30 4. Use of the aqueous emulsion a) or the anhydrous mixture b) defined in claim 1 in waterproofing leather and skins during or after retanning.

35

40

45

50

55

60

65